

PCT/EP 03 / 02744
PCT/EP 14 OCT 2003

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO - Munich
69

17. März 2003



REC'D 21 MAY 2003

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 20 547.7

Anmeldetag: 08. Mai 2002

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Monohydro-
Perfluoralkanen, Perfluoralkylphosphinaten und
Perfluoralkylphosphonaten

Priorität: 16.04.2002 DE 102 16 995.0

IPC: C 07 F, C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agutis

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 Darmstadt

**Verfahren zur Herstellung von
Monohydro-Perfluoralkanen,
Perfluoralkylphosphinaten und
Perfluoralkylphosphonaten**

Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen, Perfluoralkylphosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen, Perfluoralkylphosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten das zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base in einem geeigneten Reaktionsmedium umfaßt.

Monohydro-Perfluoralkane sind seit langem bekannt und haben breite Anwendung in verschiedenen Bereichen gefunden, u.a. als ozonfreundliche Kühlmittel (WO 01/40400, WO 01/23494, WO01/23491, WO99/36485, WO 98/08913), als Reinigungsmittel (WO01/32323), als Bestandteil von Ätzmitteln für den Bereich der Mikroelektronik (US2001/0005637, US 6228775) in Feuerlöschern (WO010/5468, Combust. Flame, 121, Nr. 3 (2000) Seiten 471-487, CN 1218702), als Blähmittel in Schäumen (US6225365, WO01/18098) sowie zur Herstellung polymerer Materialien und potentieller Anästhetika (Anesth. Analg (N.Y.), 79, Nr. 2 (1994), Seiten 245-251, T. Hudlicky et al., J. of Fluorine Chem., 59, Nr. 1 (1992), Seiten 9-14).

Einige dieser Monohydro-Perfluoralkane, wie z.B. Pentafluorethan, werden bereits großtechnisch im Tonnenmaßstab produziert, wobei die Herstellung üblicherweise durch katalytische Hydrofluorierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen erfolgt (WO01/77048, EP 1052235).

Nachteilig bei diesen Verfahren ist einerseits die Gefahr, die mit dem Einsatz von Fluorwasserstoff bei relativ hohen Temperaturen verbunden ist. Des weiteren sind besondere Katalysatoren erforderlich, die zuvor durch vergleichsweise aufwendige Verfahren hergestellt werden müssen. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die Herstellung der chlorierten Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Chlor in ökologischer Hinsicht bedenklich ist und die Produktionskosten weiter erhöht. Schließlich eignen sich die bekannten Verfahren zur Herstellung von Pentafluorethan

nicht ohne weiteres zur Herstellung von längerkettigen Monohydro-Perfluoralkanen, wie z.B. 1-Hydro-nonafluorbutanen.

Des weiteren sind einige weitere Verfahren bekannt, gemäß denen die Herstellung von Pentafluorethan unter Verwendung spezieller Fluorierungsmittel, wie beispielsweise BrF_3 (R. A. Devis, J. Org. Chem. 32 (1967), Seite 3478), XeF_2 (JP2000/119201), SF_4 (G. Siegemund, Liebigs Ann. Chem., 1979, Seite 1280, E.R. Bissell, J. of Organic Chem., 29, (1964), Seite 1591), SbF_5 (G.G. Belenkii et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1972, Seiten 983, Chem. Abstr. 77 (1972) 75296, A.F.Ermolov et al., Zh. Org. Khim., 17 (1981), Seite 2239, J. Org. Chem. USSR (Engl. Translation), 17 (1981), Seite 1999, US 2426172), MoF_6 (L.D. Shustov et al., Zh. Obshch. Khim., 53 (1983), Seite 103, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation), 53 (1983), Seite 85) und CoF_3 (US6162955), gelingt.

Die vorstehend genannten Verfahren haben jedoch keine industrielle Bedeutung erlangt, da sowohl die jeweiligen Ausgangsverbindungen als auch die Fluorierungsmittel selbst sehr teuer sind.

Zur Herstellung langkettiger Monohydro-Perfluoralkane sind dagegen nur wenige Verfahren bekannt.

Gemäß einem ersten Verfahren werden die Monohydro-Perfluoralkane durch Decarboxylierung von Salzen perfluorierter Carboxylsäuren (J.D. LaZerte et al., J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), Seite 4525; R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, Seite 1548) oder entsprechender Ester (E. Bergman, J. Org. Chem., 23, (1958) Seite 476) durch die Behandlung mit starken Basen, wie beispielsweise Natriumethylat, hergestellt.

Nach einem anderen Verfahren erfolgt die Herstellung der Monohydro-Perfluoralkane durch die Behandlung von perfluorierten Ketonen, die am Carbonylkohlenstoffatom eine Trifluormethyl-Gruppe aufweisen, mit wäbrigem Alkali (L.V. Saloutina et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1984, Nr. 5,

Seiten 1114-1116, Chem. Abstr. 101 (1984) 210504x). Nachteilig ist auch bei diesen Verfahren der Einsatz teurer Ausgangsmaterialien sowie die erforderlichen hohen Temperaturen.

Die Herstellung von 1-Hydro-n-nonafluorbutan gelingt ferner durch die Reduktion von Perfluorbutyliodid mit verschiedenen Reduktionsmitteln, wie z.B. Zinkstaub in Methanol (T. Hudlicky et al., J. of Fluorine Chem., 59, Nr. 1 (1992), Seiten 9-14), Natriummethoxid (J.L. Howell et al., J. of Fluorine Chem., 72, Nr. 1 (1995), Seiten 61-68), durch Wasserstoff in der Gasphase bei hohen Temperaturen (EP 6 32 001), sowie mit Hilfe des Thalliumkomplexes $[\text{TaCp}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}]$ (P.H. Russel et al., Polyhedron 17, Nr. 7 (1998), Seiten 1037-1043).

Diese Verfahren haben jedoch ebenfalls den Nachteil, daß sie von der Ausgangsverbindung Perfluorbutyliodid ausgehen, die nur durch vergleichsweise teure Produktionsverfahren herzustellen ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die einfache und kostengünstige Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen in guten Ausbeuten ermöglicht. Vorzugsweise sollen die Monohydro-Perfluoralkane in hoher Reinheit erhalten werden. Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung von Perfluoralkylphosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten.

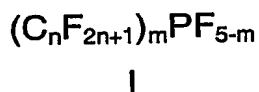
Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{HF}_{2n+1}$ worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$, bedeuten, Perfluoralkylphosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten gelöst, welches zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base in einem geeigneten Reaktionsmedium umfaßt.

Erfindungsgemäß können zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils ein Perfluoralkylphosphoran oder Gemische aus zwei oder mehreren Perfluoralkylphosphoranen zum Einsatz kommen. Vorzugsweise wird jeweils nur ein Perfluoralkylphosphoran nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt.

Die Herstellung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Perfluoralkylphosphorane kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

Vorzugsweise werden die Perfluoralkylphosphorane durch elektrochemische Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt, wie in V. Ya. Semenii et al., Zh. Obshch.Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720; N. Ignatiev, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), Seiten 57-61 sowie der WO 00/21969 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt wenigstens ein Perfluoralkylphosphoran der allgemeinen Formel I



worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$ und m jeweils 1, 2 oder 3 bedeutet, zum Einsatz.

Besonders bevorzugte Perfluoralkylphosphoranverbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran, Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran und Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran.